

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

REC'D 03 SEP 2003

WIPO PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0043129  
Application Number

출원년월일 : 2002년 07월 23일  
Date of Application JUL 23, 2002

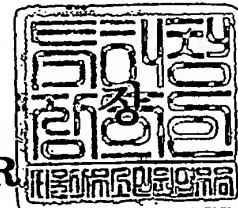
출원인 : 주식회사 코오롱  
Applicant(s) KOLON IND. INC./KR

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003 년 07 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.07.23
【발명의 명칭】	시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법 및 이를 포함하는 자동차용 아크릴졸 조성물
【발명의 영문명칭】	Preparation of acrylic polymer bead by seed polymerization and acrylic sol for automobile using the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사코오롱
【출원인코드】	1-1998-003813-6
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043266-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김대진
【성명의 영문표기】	KIM,Dae Jin
【주민등록번호】	680323-1841818
【우편번호】	449-900
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 신갈리 현대아파트 인성마을 102동 103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	왕국군
【성명의 영문표기】	WANG,Guo Jun
【주소】	경기도 용인시 구성면 마북리 정광아파트 102동 102호
【국적】	CN
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강충석
【성명의 영문표기】	KANG,Chung Seock

【주민등록번호】	620920-1802714
【우편번호】	449-900
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 신갈리 166번지 새릉골APT 104동 1503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영범
【성명의 영문표기】	KIM, Young Bum
【주민등록번호】	570325-1047510
【우편번호】	135-239
【주소】	서울특별시 강남구 일원본동 푸른마을아파트 102동 103호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 김능균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	17 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 자동차의 언더바디 플로어, 휠 하우스, 연료탱크 등의 부위, 차체 패널 접합부위 및 후드, 도어 등에 수밀, 방진 및 방청의 목적으로 사용되는 아크릴 졸 제조에 사용되는 아크릴계 고분자 비드 및 이를 포함하는 아크릴졸 조성물에 관한 것으로서, 구체적으로는 시드 중합을 이용하여 코어층 구성 단량체 중 일부를 사용하여 시드를 형성시키고 잔량의 단량체를 중합하여 코어층을 형성한 후 셀층을 순차적으로 형성시킨 코어/셀 구조를 갖는 본 발명의 아크릴계 고분자 비드는 입자의 크기분포가 좁아서 이를 자동차용 아크릴졸 제조에 가소제 및 충전제 등과 함께 사용할 경우 아크릴졸의 저장안정성과 겔화시 생성된 도막의 물성이 우수하다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법 및 이를 포함하는 자동차용 아크릴졸 조성물{Preparation of acrylic polymer bead by seed polymerization and acrylic sol for automobile using the same}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 입자의 크기분포가 균일하고 코어/셸 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드 및 이를 사용한 아크릴계 졸의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 시드 중합을 이용한 유화중합(emulsion polymerization)으로 0.2~0.5 $\mu$ m 범위에서 입경의 분포가 좁은 균일한 크기의 입자를 가지는 코어/셸 형태의 아크릴계 고분자 에멀전을 제조하고, 이를 분무건조하여 입경 10~100 $\mu$ m의 아크릴계 고분자 비드를 제조하는 방법과, 얻어진 아크릴계 고분자 비드와 가소제, 충전제, 접착부여제, 수분흡수제를 혼합하여 특히 저장 안정성과 겔화시 생성된 도막의 물성이 우수한 자동차용 아크릴졸의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 폴리비닐클로라이드는 5대 범용수지 중 하나로 플라스틱, 필름, 접착제 등 광범위한 분야에 적용되고 있는데, 주요 적용분야중 하나가 플라스틱 졸(plastic sol) 분야이다. 현재 공업적으로 폭넓게 사용되고 있는 플라스틱 졸은 PVC 파우더와 충전제를 가소

제에 분산시켜 얻어지는 PVC 졸이 가장 사용량이 많고, 용도에 따라 안료, 열안정제, 발포제, 희석제 등을 포함하고 있다.

<3> 이러한 플라스틱 졸은 자동차용, 카펫용, 벽지용, 코팅용 등의 용도로 널리 사용되고 있다. 특히 자동차의 경우 언더바디 플로어(underbody floor), 휠 하우스(wheel housing), 연료탱크 등의 부위에는 수밀, 방진 및 방청을 목적으로, 차체 패널접합부위 및 후드, 도어 등의 부위에는 수밀, 방청의 목적으로 PVC 졸이 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 PVC 졸의 경우 주성분인 PVC가 소각시 염화수소 가스를 발생시켜 오존층의 파괴, 산성비의 원인이 될 뿐만 아니라 소각로에 손상을 입히고 다이옥신을 발생시키는 등의 문제로 인해 사용규제가 강화되고 있어 이를 대체하려는 많은 노력이 있었다.

<4> 이와 관련하여 일본특허공개 평7-102147호, 평8-3411호, 평8-73601호 등에서는 아크릴계 고분자와 이를 사용한 아크릴 졸을 제조하는 기술에 대해 개시하고 있다. 이들 기술에 따르면 졸(sol)용 아크릴계 고분자들은 복층 또는 다층을 갖는 코어/셀 구조를 갖는 바, 코어 층은 가소제와 상용성이 우수한 고분자로, 셀층은 가소제와 상용성이 낮은 고분자로 이루어져 있다. 따라서 이러한 코어/셀 구조의 아크릴계 고분자 입자는 저장온도에서는 셀층으로 인해 가소제에 의한 겔화 진행이 늦어 저장안정성을 갖게 되고 겔화 온도에서는 상용성이 우수한 코어층의 고분자로 인해 도막을 형성하게 된다.

<5> 그러나, 여기서 개시된 아크릴계 고분자 비드는 입자의 크기가  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 로 그 분포가 넓어 특히 높은 저장안정성이 요구되는 자동차용 아크릴 졸로는 문제점이 있었다.

<6> 좀더 상세히 설명하면, 분무건조 후 얻어지는 아크릴계 고분자에 입경  $10 \mu\text{m}$  이하의 비드가 존재하게 되면 아크릴졸 제조 후 상온에서도 이들 입자들이 쉽게 가소화되어 졸의 점도가 시간에 따라 급격히 증가하게 된다. 이렇게 분무건조된 비드들이 넓은 분포를

가지는 것은 중합된 에멀전 상태의 1차 입자들이 넓은 분포를 가지기 때문에 분무건조 후 생성되는 2차 입자 역시 넓은 분포를 가지게 된다. 또한 아크릴계 고분자의 특징인 높은 흡수성으로 인해 겔화에 의해 형성된 도막에 기포가 생기게 되어 자동차 언더바디 플로어, 휠 하우스 부위에 코팅되었을 때 심각한 문제를 일으키게 된다.

<7>      상기와 같은 종래 기술들의 문제점을 요약하면, 종래 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드의 제조방법에 따르면 아크릴 고분자 비드들의 입경분포가 넓고 이로 인해  $10\mu\text{m}$  이하의 입자들이 존재해 졸의 저장안정성을 얻기 어렵다. 또한, 아크릴 고분자 입자의 높은 수분흡수성으로 인해 아크릴 졸을 겔화시켜 형성된 도막의 기포로 인해 물성저하가 발생한다는 점 등이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8>      이에, 본 발명자들은 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드 제조 시 입경분포가 넓어 아크릴 졸의 저장안정성이 떨어지고 겔화시 도막물성이 떨어지는 문제점을 해결하기 위해 연구노력하던 중, 코어층 형성시 먼저 코어층 단량체 중의 일부를 사용하여 시드 중합을 수행한 후 잔량의 단량체로서 코어층을 제조하도록 한 결과,  $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$  범위에서 입경분포가 좁은 균일한 크기의 입자를 가지는 코어/셀 형태의 아크릴계 고분자 에멀전을 제조할 수 있으며, 이를 분무건조하여 입경  $10\sim 100\mu\text{m}$ 의 아크릴계 고분자 비드를 얻어 이를 포함하는 아크릴졸을 제조한 결과, 저장안정성과 겔화시 생성된 도막의 물성이 우수한 아크릴졸을 얻을 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

- <9> 따라서, 본 발명은 코어/셀 구조를 갖고 입자 크기분포가 좁은 아크릴계 고분자 비드를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.
- <10> 또한, 본 발명은 이같은 아크릴계 고분자 비드에 가소제, 충전제 등을 혼합하여 저장안정성과 겔화시 생성된 도막의 물성이 우수한 자동차용 아크릴졸 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- <11> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법은 유화중합에 의하며, 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자에멀전을 제조하고, 이를 분무건조하여 아크릴계 고분자 비드로 제조하는 방법으로서, 코어층 제조는 반응기에 이온교환수, 코어층을 이루는 단량체 중 5~60중량% 및 유화제를 첨가하여 승온하고 수용성 개시제를 투입하여 1~4시간 동안 중합시켜 시드를 형성하는 제1단계; 및 잔량의 코어층을 이루는 단량체를 적가하고 1~6시간 동안 반응을 더 진행시켜 코어층을 형성하는 제 2단계를 거쳐 수행되는 것을 그 특징으로 한다.
- <12> 또한, 본 발명의 자동차용 아크릴졸 조성물은 상기와 같은 방법을 통해 얻어진 코어/셀 형태의 아크릴계 고분자 비드 20~50중량%, 가소제 20~50중량% 및 충전제 10~50중량%를 포함하는 것임을 그 특징으로 한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <13> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <14> 본 발명에서는 코어/셀 구조를 갖도록 유화중합을 통해 아크릴계 고분자 비드를 제조하되, 다만 코어층 중합시에 이온교환수와 코어층을 이루는 단량체 중 일부와 유화제



를 넣고 내부온도를 60~90℃로 승온되었을 때 수용성 개시제를 반응조에 투입하여 1~4시간 중합시켜 시드를 형성시킨 다음, 나머지 코어층 단량체와 유화제를 투입하여 완전한 코어층을 이루도록 한다. 이후 셀층을 이루는 단량체를 순차적으로 중합시켜 평균입경이 0.2~0.5 $\mu\text{m}$ 이고 입경의 표준편차가 평균입경 대비 1~12%인 아크릴계 고분자 비드를 포함하는 에멀전을 얻은 다음, 이를 분무건조하여 평균입경이 10~100 $\mu\text{m}$ 인 비드를 제조할 수 있다.

<15> 본 발명에서 중합된 에멀전을 분무건조하여 얻어지는 아크릴계 고분자 비드는 10~100 $\mu\text{m}$  내에서 좁은 분포를 갖는데, 만일 분무건조 후 얻어지는 비드의 크기가 10 $\mu\text{m}$ 보다 작을 경우에는 저장 중 가소제에 의해 쉽게 젤화되어 저장안정성이 나빠진다. 특히 자동차용 아크릴졸과 같이 높은 저장안정성이 요구되는 경우에는 치명적인 약점이 된다. 반면에 분무건조 후 얻어지는 비드의 크기가 100 $\mu\text{m}$ 보다 크면 젤화 후 얻어지는 도막이 불균일하고, 가소제의 유출 등의 문제점이 생기게 된다. 따라서, 분무건조 후 얻어지는 비드의 입경을 10~100 $\mu\text{m}$  내에서 좁은 분포를 갖도록 하는 것이 중요한데, 이를 위해서는 중합된 에멀전에서 입자의 평균입경이 0.2~0.5 $\mu\text{m}$ 이고 입경의 표준편차가 평균입경 대비 1~12%인 것이 중요하다.

<16> 본 발명에 따른 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드의 제조방법을 좀더 구체적으로 살펴보면, 1단계로 질소기류 하에서 저항치가 1M $\Omega$  이상인 이온교환수와 코어층을 이루는 단량체 중 5~60중량%에 해당하는 단량체 및 유화제를 반응기에 넣고 내부온도가 60~90℃로 승온되었을 때, 수용성 개시제를 반응조에 투입하여 1~4시간 중합시켜 시드를 형성시킨다.

- <17> 2단계로 코어층을 이루는 잔량의 단량체에 해당되는 40~95중량%의 단량체와 유화제를 반응조에 가하여 중합을 행하여 코어층을 형성시킨다.
- <18> 마지막 제3단계로 반응조 내부의 온도를 일정하게 유지하면서 셀층 단량체와 유화제를 투입하여 중합시키고, 마지막 단계에 개시제를 더 첨가하여 중합을 완료시켜 평균입경이 0.2~0.5 $\mu$ m이고 입경의 표준편차가 평균입경 대비 1~12%인 코어/셀 구조를 갖는 아크릴 고분자 비드를 포함하는 에멀전을 얻는다.
- <19> 얻어진 에멀전을 분무건조하면 평균입경이 10~100 $\mu$ m인 비드를 제조할 수 있다.
- <20> 이때, 코어/셀의 중량비가 30중량%/70중량%~75중량%/25중량%로 하는 것이 바람직하다.
- <21> 이와같이 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드를 제조하는 데 있어서, 코어층에 사용되는 단량체로는 n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 스티렌, 메틸메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <22> 또한 셀층에 사용되는 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 벤질메타크릴레이트 중에서 선택하여 단독 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <23> 그리고, 본 발명의 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드의 중합에 사용되는 유화제로는 나트륨도데실설페이트, 나트륨디옥틸설포석시네이트, 나트륨도데실벤젠설페이트

이트 등의 탄소수 4~30의 알킬설페이트의 나트륨, 암모늄 또는 칼륨염 등의 음이온계, 동일계의 반응성 유화제 및 양친성 유화제이며, 그 함량은 0.1~4.0중량부이다.

<24> 본 발명의 코어/셸 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드의 중합에 사용되는 이온교환 수는 이온교환기를 거쳐 생성된 질소기류 하에서 저항치가 5MΩ 이상인 순수로서, 전체 단량체에 대하여 80~800중량부로 사용된다.

<25> 이와같은 코어/셸 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드를 사용하여 자동차용 아크릴 졸을 조성하는 바, 구체적으로는 상기로부터 얻어진 아크릴계 고분자 비드 20~50중량%, 가소제 20~50중량%, 충전제 10~50중량%를 포함하며, 추가적으로 접착부여제나 수분흡수제를 포함할 수 있다.

<26> 본 발명의 아크릴졸 제조에 사용되는 가소제로는 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트, 디이소데실프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트 등의 프탈산계 가소제와; 트리카레실포스페이트, 트리-2-에틸헥실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 트리아릴포스페이트 등의 포스파이트계 가소제; 디-2-에틸헥실아디페이트, 디이소데실아디페이트 등의 지방족 가소제와; 탄소수 5~200인 저분자량의 파라핀, 올레핀 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<27> 그 함량은 전체 아크릴 졸 조성 중 20~50중량%인 바, 만일 가소제의 함량이 20중량% 미만이면 졸의 점도가 너무 높아 스프레이 도장 등의 방법에 의한 적용이 어렵고, 겔화후 생성된 도막의 충격강도가 낮은 문제가 있고 50중량% 초과면 점도가 너무 낮아 도포후 겔화에 의해 도막을 형성시키기 전에 흘러내리거나 겔화후 가소제 유출 등의 문제가 있다.

- <28> 그리고, 아크릴졸 제조에 사용되는 충전제로는 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 실리카, 운모, 카울린, 이산화티탄, 카본블랙, 염료, 안료, 수산화알루미늄, 벤토나이트, 산화알루미늄 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 그 함량은 전체 아크릴졸 조성 중 20~50중량%로서, 20중량% 미만이면 물성보강의 효과가 적고 50중량% 초과면 졸의 점도가 너무 높아지고 겔화후 도막의 물성이 저하된다.
- <29> 한편, 접착부여제는 자동차 언더바디 코팅용으로 사용될 경우 차체 하부에 도포되기 때문에 철판과의 접착력이 매우 중요하기 때문에 사용할 수 있다. 즉, 자동차 하부 차체에 적용된 아크릴졸이 수밀, 방진 및 방청의 기능을 유지하기 위해서는 자동차가 운행되는 기간동안 접착력을 계속 유지해야 하는데 이를 위해서는 접착부여제의 첨가가 필요하다.
- <30> 구체적인 접착부여제의 예로는 비스페놀 A형 에폭시, 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시, 우레탄 개질 에폭시, 고무 개질 에폭시, 삼관능성 에폭시, 사관능성 에폭시, 다관능성 비스페놀 A형 에폭시, 페놀 노블락형 에폭시, 크레졸 노블락형 에폭시, 비스페놀 A 노블락 에폭시 중에서 선택된 1종 이상의 것을 들 수 있으며, 그 함량은 10중량% 이내인 것이 바람직하다. 그 함량이 10중량% 보다 많아지면 졸의 저장안정성이 나빠지는 문제가 있을 수 있다.
- <31> 또한, 본 발명의 자동차용 아크릴졸은 유기 또는 무기계의 수분흡수제를 포함할 수 있는데, 이는 아크릴계 고분자 비드가 고유의 특성으로 인해 제조된 후 보관 중에 많은 양의 수분을 흡수할 수 있고, 이렇게 흡수된 아크릴계 고분자 입자로 아크릴 졸을 제조할 경우 최종 형성된 도막에 수분에 의한 기포가 생성될 수 있기 때문이다.

- <32> 구체적인 수분흡수제의 예로는, 메틸트리메톡시실란, 칼슘 옥사이드, 칼슘 클로라이드, 실리카겔 및 칼슘 하이드록사이드 중에서 선택된 1종 이상의 것을 들 수 있으며, 그 함량은 10중량% 이내인 것이 바람직하다. 만일, 10중량% 보다 많아지면 겔화후 형성된 도막의 물성이 나빠지는 문제가 있을 수 있다.
- <33> 한편, 본 발명의 아크릴졸을 제조하는 방법을 살펴보면, 니더 또는 믹서에 가소제를 넣은 후 상기한 방법으로 얻어진 아크릴계 고분자 비드, 충전제, 필요에 따라 접착부여제 및 수분흡수제를 투입하여 균일하게 분산시키면 본 발명의 아크릴졸을 얻을 수 있다.
- <34> 이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <35> 실시예 1
- <36> 1단계로, 이온교환수 600g을 3ℓ 플라스크에 투이하여 질소기류 하에서 내부온도를 70℃까지 가열한 후, 코어층으로 중합될 단량체인 부틸메타크릴레이트 200g과 나트륨디옥틸퍼설포석시네이트 2g의 혼합용액을 만든 후, 이 중 30중량%를 반응기에 가한 후 15분간 200rpm으로 교반하였다. 이후 칼륨퍼설포이트 용액 15ml를 가한 후 60분간 교반하면서 중합을 행하여 시드를 형성시켰다.
- <37> 중합이 거의 완료되었을 때 2단계로, 나머지 코어층 단량체 70중량% 혼합용액을 30분 동안 반응기에 적가하고 4시간 동안 더 반응을 진행시켜 코어층을 형성시켰다.
- <38> 여기에 칼륨퍼설포이트 용액 7ml를 가한 후 30분간 교반한 다음, 3단계로 메틸메타크릴레이트 180g, 메타크릴산 20g, 나트륨디옥틸퍼설포석시네이트 2g의 혼합용액 10g을

40분 동안 반응기에 적가완료한 후 칼륨퍼설페이트 용액 15ml를 가하여 4시간 동안 중합을 행한 후 칼륨퍼설페이트 용액 7ml를 다시 가하여 1시간 동안 더 중합시킴으로써 중합을 완료하였다.

<39> 이렇게 제조된 에멀전 내에서의 아크릴계 고분자 비드의 입경과 분포를 Submicron Particle Sizer를 사용하여 측정하였다. 또한 제조된 에멀전 상태의 비드를 분무건조기 입구온도 220℃, 출구온도 88℃로 건조하였고, 건조된 비드의 크기를 이미지 분석기 (Image Analyzer)가 부착된 광학현미경으로 측정하였다.

<40> 그 다음, 상기 건조된 아크릴계 고분자 비드 100중량부, 충전제로 탄산칼슘 80중량부, 에폭시계 접착부여제(R-1636-2, 제조사 국도화학) 10중량부를 135중량부의 가소제 디옥틸프탈레이트에 분산시켜 아크릴줄을 제조하였다.

<41> 제조된 줄을 40℃, 95% 항온항습기에 14일 보관한 후, 브룩필드 점도계 No. 7 스펀들(Brookfield Viscometer No. 7 Spindle)을 사용하여 20℃, 20rpm에서 점도를 측정하였다.

<42> 또한 제조한 줄을 에어리스 스프레이(airless spray)시켜 2mm 두께로 도포한 후 150℃에서 40분간 겔화시켜 도막의 상태를 조사하였다.

<43> 실시예 2

<44> 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 코어/셸 구조의 아크릴계 고분자 비드를 제조하되, 다만 제1단계에서 코어층 단량체의 10중량%에 해당되는 단량체를 사용하여 중합하여 시드를 형성시켰고, 이후 2단계에서 90중량%의 코어층 단량체를 투입하여 코어를 형성시켰다. 이하, 아크릴줄 제조시 조성은 동일하게 하였다.

## &lt;45&gt; 실시예 3

<46> 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 코어/셸 구조의 아크릴계 고분자 비드를 제조하되, 다만 아크릴졸 제조시 건조된 아크릴계 고분자 비드 100중량부, 충전제로 탄산칼슘 80중량부, 에폭시계 접착부여제 10중량부, 수분흡수제로 칼슘옥사이드 7중량부를 135중량부의 가소제 디옥틸프탈레이트에 분산시켜 아크릴졸을 제조하였다.

## &lt;47&gt; 비교예 1

<48> 이온교환수 600g을 3ℓ 플라스크에 투입하여 질소기류 하에서 내부온도를 70℃까지 가열한 후, 코어층으로 중합될 단량체인 부틸메타크릴레이트 200g과 나트륨디옥틸퍼설포석시네이트 2g의 혼합용액을 반응기에 가한 후 15분간 200rpm으로 교반하였다. 이후 칼륨퍼설포이트 용액 20ml를 가한 후 4시간 교반하면서 중합을 행하여 코어층을 형성시켰다.

<49> 여기에 칼륨퍼설포이트 용액 7ml를 가한 후 30분간 교반한 다음 3단계로 메틸메타크릴레이트 180g, 메타크릴산 20g, 나트륨디옥틸퍼설포석시네이트 2g의 혼합용액 10g을 40분 동안 반응기에 적가완료한 후 칼륨퍼설포이트 용액 15ml를 가하여 4시간 동안 중합을 행한 후 칼륨퍼설포이트 용액 7ml를 다시 가하여 1시간 동안 더 중합시킴으로써 중합을 완료하였다. 이후 실시예 1에서와 동일한 방법으로 에멀전을 건조하였다.

<50> 다음으로, 건조된 아크릴 고분자 비드 100중량부, 충전제로 탄산칼슘 80중량부, 에폭시계 접착부여제 10중량부를 135중량부의 가소제 디옥틸프탈레이트에 분산시켜 아크릴졸을 제조하였다.

## &lt;51&gt; 비교예 2

<52>      상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 코어/셸 구조의 아크릴계 고분자 비드를 제조하되, 다만 제1단계에서 코어층 단량체의 3중량%에 해당되는 단량체를 중합하여 시드를 형성시켰고, 이후 2단계에서 97중량%의 코어층 모노머를 투입하여 코어층을 형성시켰다. 중합 종결 후 건조는 상기 실시예 1에서와 아크릴졸 제조시의 조성은 동일하게 하였다.

<53>      상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 아크릴계 고분자 비드 및 이를 사용하여 제조된 아크릴졸의 물성을 다음 표 1에 나타내었다.

<54>



【표 1】

		에멀전 입자크기 (nm) (표준편차, nm)	분무건조후 평균입 경(μm) (표준편차, μm)	아크릴졸 점도(cps)		접착력 (kg/cm <sup>2</sup> )	도막상태
				초기	14일후		
실 시 예	1	280 (15)	40 (5)	48,300	59,800	8.2	◎ (기포함유)
	2	420 (25)	83 (11)	60,400	72,400	7.7	○ (기포함유)
	3	280 (15)	40 (5)	51,800	61,900	7.3	◎
비 교 예	1	185 (32)	19 (7)	32,400	78,800	8.2	○ (기포함유)
	2	480 (70)	120 (38)	74,600	116,400	6.8	△ (기포함유)

【발명의 효과】

<55> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 시드 중합을 이용하여 코어층 구성 단량체 중 일부를 사용하여 시드를 형성시키고 잔량의 단량체를 중합하여 코어층을 형성한 후 셀층을 순차적으로 형성시킨 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드는 입자의 크기분포가 좁아서 이를 자동차용 아크릴졸 제조에 가소제 및 충전제 등과 함께 사용할 경우 아크릴졸의 저장안정성과 겔화시 생성된 도막의 물성이 우수하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

유화중합에 의하여, 코어/셸 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드를 포함하는 에멀전을 제조하고, 이를 분무건조하여 아크릴계 고분자 비드로 제조하는 방법에 있어서,

코어층을 제조하는 데 있어서 반응기에 이온교환수, 코어층을 이루는 단량체 중 5~60중량%에 해당되는 단량체와 유화제를 첨가하여 승온하고 수용성 개시제를 투입하여 1~4시간 동안 중합시켜 시드를 형성하는 제1단계; 및

잔량의 코어층을 이루는 단량체를 적가하고 1~6시간 동안 반응을 더 진행시켜 코어층을 형성하는 제 2단계를 거치는 것을 특징으로 하는 시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 아크릴계 고분자 비드를 포함하는 에멀전에 있어서 평균입경이 0.2~0.5 $\mu\text{m}$ 이고 입경의 표준편차가 평균입경 대비 1~12%인 것임을 특징으로 하는 시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 분무건조하여 얻어진 아크릴계 고분자 비드는 평균입경이 10~100 $\mu$ m이고 입경의 표준편차가 평균입경 대비 1~5%인 것을 특징으로 하는 시드중합에 의한 아크릴계 고분자 비드의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1 항의 코어/셀 구조를 갖는 아크릴계 고분자 비드 20~50중량%, 가소제 20~50중량% 및 충전제 10~50중량%를 포함하는 자동차용 아크릴졸 조성물.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서, 상기 조성물은 메틸트리메톡시실란, 칼슘 옥사이드, 칼슘 클로라이드, 실리카겔 및 칼슘 하이드록사이드 중에서 선택된 1종 이상의 것을 수분흡수제로서 10중량부 이내로 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 자동차용 아크릴졸 조성물.

**【청구항 6】**

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 조성물은 비스페놀 A형 에폭시, 테트라브로모비스페놀 A형 에폭시, 우레탄 개질 에폭시, 고무 개질 에폭시, 삼관능성 에폭시, 사관능성 에폭시, 다관능성 비스페놀 A형 에폭시, 페놀 노블락형 에폭시, 크레졸 노블락형

에폭시, 비스페놀 A 노블락 에폭시 중에서 선택된 1종 이상의 것을 접착부여제로서 10중량% 이내로 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 자동차용 아크릴졸 조성물.

【청구항 7】

제 4 항에 있어서, 브룩필드 점도계 No.7 스펀들을 이용하여 20℃, 20rpm의 조건에서 측정한 초기점도가 30,000~80,000cps이고, 40℃, 95% 항온항습기에 14일 보관한 후 동일 조건에서 측정한 점도의 증가율이 초기점도 대비 30% 이내인 것을 특징으로 하는 자동차용 아크릴졸 조성물.